

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP04108555

REC'D 22 SEP 2004

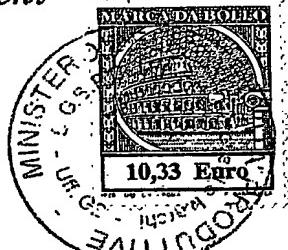
WIPO PCT

# *Ministero delle Attività Produttive*

*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*

*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*

*Ufficio G2*



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
Invenzione Industriale N. MI2003 A 001579 del 01.08.2003

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

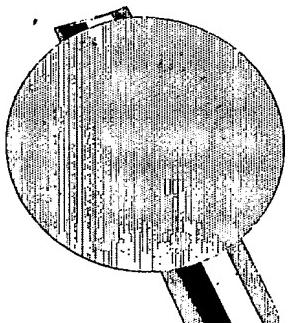
14 LUG. 2004

Roma, li.....

IL FUNZIONARIO

Gianpietro Carlotto

Gianpietro Carlotto



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA  
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

10,33 Euro

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione Basell Poliolefine Italia S.p.A.  
Residenza Milano, Italia

codice 11531320156

2) Denominazione   
Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Gaverini Gaetano

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza Basell Poliolefine Italia S.p.A.  
via Pergolesi

n. 25 città Milano

cap 20124 (prov) Mi

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via Pergolesi n. 25 città Milano cap 20124 (prov) Mi

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo  /

Concentrati di additivi, adatti all'impiego nella lavorazione delle poliolefine

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI  NO

SE ISTANZA: DATA  /  /

N. PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) Malacarne Fulvio

3)

cognome nome

2) Sartori Franco

4)

F. PRIORITA' Nazione o organizzazione

Tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito allegato S/R

SCIOLIMENTO RISERVE  
Data N° Protocollo

/  /

/  /

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	n. pag <u>20</u>
Doc. 2)	<input checked="" type="checkbox"/> PROV	n. tav <u>1</u>
Doc. 3)	<input checked="" type="checkbox"/> RIS	
Doc. 4)	<input checked="" type="checkbox"/> RIS	
Doc. 5)	RIS	
Doc. 6)	RIS	
Doc. 7)	RIS	



18

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

8)

attestati di versamento, totale € //188,51 (centoottantotto/51)//

COMPILATO IL 01 08 03

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)



p. Basell Poliolefine Italia S.p.A. - Dr. Gaetano Gaverini

CONTINUA (SI/NO)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA (SI/NO)

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. AGRICOLTURA DI

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001579

codice 15

Reg. A

L'anno DUEMILATRE

il giorno UNO

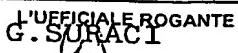
AGOSTO

Il (i) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto

ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE



Timbro dell'ufficio

  
L'UFFICIALE ROGANTE  
G. SURACI

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE

NUMERO DOMANDA  
NUMERO BREVETTO

2003A001579

REG. A

DATA DI DEPOSITO  
DATA DI RILASCI

01/01/2007

## A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione  
Residenza

Basell Poliolefine Italia S.p.A.

Via Pergolesi 25, 20124 Milano (Mi)

## D. TITOLO

Concentrati di additivi, adatti all'impiego nella lavorazione delle poliolefine

Classe proposta (sez./cl./scl.)

(gruppo sottogruppo)

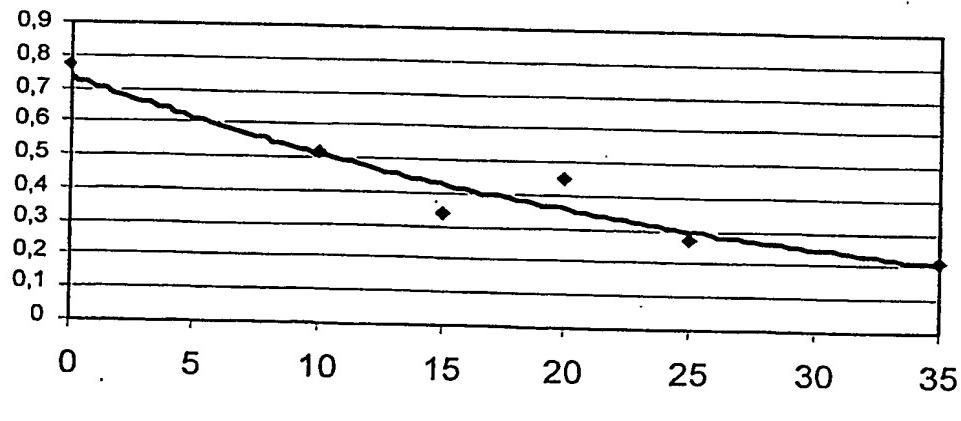
 /

## L. RIASSUNTO

Concentrati comprendenti una miscela di polibutene-1 e polipropilene e fino al 60% in peso di uno o più additivi, particolarmente adatti nei processi di colorazione in massa e di filatura delle poliolefine, preferibilmente del polipropilene, per la produzione di filo continuo a bassa denaturata ed in particolare nel processo d'estruzione delle fibre.



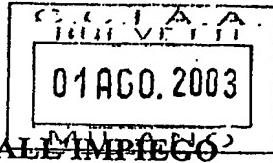
## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

**"CONCENTRATI DI ADDITIVI, ADATTI ALL'IMPIEGO NELLA LAVORAZIONE DELLE POLIOLEFINE"**

a nome di Basell Poliolefine Italia S.p.A. di nazionalità italiana, con sede in via Pergolesi, 25 - 20124 Milano, Italia.



\* \* \* \*

La presente invenzione concerne concentrati comprendenti una miscela di polibutene-1 e polipropilene e uno o piu' additivi, particolarmente adatti alla colorazione in massa delle poliolefine, preferibilmente del polipropilene.

Tra i vari tipi di lavorazioni cui sono sottoposte le poliolefine vi è lo stampaggio o il soffiaggio o ancora la filatura (spinning). Particolarmente nella produzione di fibre di resine poliolefiniche, che avviene principalmente in continuo, la fase di colorazione attualmente risulta essere una fase piuttosto critica: da una parte a causa della dimensione sempre piu' ridotta della sezione delle fibre, definita denaturata, secondo una richiesta dei produttori di fibre stessi e dall'altra a causa delle alte velocità raggiunte negli attuali processi di filatura.

I concentrati o "mescole madri", meglio conosciuti come "masterbatches", costituiscono il prodotto che viene aggiunto alle differenti poliolefine per introdurvi additivi. Il masterbatch è quindi generalmente costituito da una miscela di uno o piu' pigmenti/coloranti, cariche o altri additivi dispersi e/o distribuiti ad alte concentrazioni in un supporto polimerico (carrier). Una cattiva dispersione del pigmento nel masterbatch e quindi del masterbatch nella massa di resina da colorare può dar luogo a disomogeneità nel risultato di colorazione e, nel caso della produzione di fibre, a basse rese di produzione a causa delle frequenti rotture delle bave determinate dal pigmento non ben disaggregato.

Nel caso specifico della colorazione in massa del polipropilene che presenta i problemi sopra esposti, le formulazioni presenti in commercio prevedono la dispersione del



pigmento nel carrier, che può essere lo stesso polipropilene o ancora polietilene, mediante l'impiego di cere e di prodotti disperdenti quali stearati o paraffine. L'utilizzo di disperdenti è necessario in quanto le poliolefine, a causa della loro natura apolare, sono caratterizzate da un'affinità molto bassa con i pigmenti organici (polari). Per contro, l'utilizzo di cere (stearati e/o paraffine), seppur obbligato, è un elemento di disturbo in quanto per alcune applicazioni particolari (p.e. estrusione di fibre) la loro presenza può recare pregiudizi alla qualità del prodotto finito.

È noto che un parametro critico per la dispersione del pigmento in un carrier è il grado di cristallinità di quest'ultimo. Infatti, il colorante o pigmento non riesce ad intercalarsi tra le lamelle delle zone cristalline, ma presenta un'inserzione facilitata nelle zone amorfe del carrier.

Nel caso specifico del processo di estrusione di fibre poliolefiniche, è noto altresì che sulle zone amorfe viene scaricato lo sforzo di elongazione durante il processo stesso: lo stiramento delle catene nelle zone non irrigidite in una conformazione cristallina consente la filatura del polimero in misura proporzionale alla frazione cristallina del polimero. Lo sforzo in eccesso, quello cui le zone amorfe non sono in grado di rispondere, viene scaricato sulla frazione cristallina del polimero stesso, che è quindi di fondamentale importanza per la resistenza del materiale, soprattutto alle condizioni critiche degli attuali procedimenti di filatura.

Per esempio nel documento JP 2000178361 sono descritti masterbatch di colorazione di resine contenenti il polipropilene, il pigmento e una cera polietilenica.

Nel documento JP 5179009 si descrive una preparazione masterbatch modificata termoplastica con buona disperdibilità contenente una resina termoplastica, quale polietilene granulare, un modificante liquido, quale polibutene e una seconda resina termoplastica quale polietilene a bassa densità.

È pertanto evidente che la scelta del carrier per il masterbatch è essenziale per ottenere un'efficace dispersione dell'additivo.

Come indicato piu' sopra anche il polipropilene è noto come carrier e in questo caso, per evitare notevoli problemi nei processi di colorazione e filatura, si deve impiegare un polipropilene semicristallino con un grado di fluidità a caldo sufficientemente elevato da permettere al pigmento di inglobarsi facilmente nella massa fusa, ma in grado di resistere a forze di stiramento elevate durante il processo di filatura.

È evidente che il rapporto tra frazione cristallina e amorfa del polimero, che agisce da carrier, sia elemento essenziale nella formulazione di masterbatch per fibre polimeriche. Nel caso specifico della filatura, è altresì evidente che i fattori che contribuiscono all'ottenimento di un filamento colorato omogeneo sono molteplici e che le esigenze di denaratura e di processo fanno sì che i produttori debbano ogni volta valutare e determinare attentamente le condizioni della fase di colorazione.

È pertanto sentita l'esigenza di un supporto polimerico o carrier che sia impiegabile per la produzione di masterbatch da impiegare nella colorazione in massa delle poliolefine nei processi che coinvolgono coloranti e/o pigmenti difficili da disaggregare e disperdere e, in particolare, nel processo d'estrusione delle fibre, che presenta la criticità piu' sopra indicata.

Scopo della presente invenzione è quindi quello di fornire un carrier e quindi un masterbatch per l'aggiunta di additivi alle poliolefine, la cui efficacia non sia sensibilmente influenzata dalle condizioni di variabilità di processo.

È altresì scopo dell'invenzione fornire un carrier e quindi un masterbatch che sia impiegabile nei processi di filatura per la produzione di filo continuo a bassa denaratura e che pertanto permetta di favorire la "dispersione" e la "disperdibilità" del pigmento, intendendo con il primo termine la capacità del colorante e/o pigmento di disaggregarsi in

microparticelle e di disperdersi omogeneamente nel carrier e con il secondo termine la capacità del masterbatch contenente il colorante e/o pigmento, qualora inglobato in elevata concentrazione, di disperdersi omogeneamente nella massa da colorare, e quindi la capacità di disperdere il colorante e/o pigmento nella massa stessa.

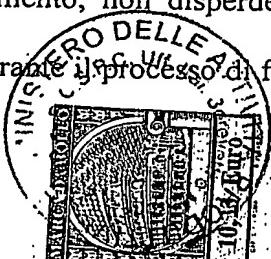
Gli scopi indicati piu' sopra sono stati raggiunti attraverso l'impiego di una composizione comprendente un polimero del 1-butene (definito, per brevità, "polibutene-1") e un polimero del propilene ("polipropilene"), come definita nelle rivendicazioni.

Nel documento US 3455871 si descrive l'uso di omo- e copolimeri di 1-butene come carrier per favorire la dispersione di additivi nel processo di colorazione di polimeri olefinici. Tuttavia in tale documento non si citano miscele con polipropilene.

Inoltre nel documento US 4960820 si descrive una composizione polimerica comprendente una miscela di polibutene-1 isotattico (avente un Melt Index compreso tra 100 e 1.000 e aggiunto in quantità non superiore al 10% in peso), di polipropilene in quantità pari almeno al 90% in peso e di un additivo presente ad una concentrazione compresa tra 0,1 e 1% in peso, utilizzabile per la produzione di film caratterizzati da buone proprietà ottiche e buona lavorabilità, nonché di fibre. Tuttavia in tale documento non si descrive la preparazione e l'uso di masterbatch per la dispersione degli additivi.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che impiegando, come carrier per i concentrati, una composizione comprendente polibutene-1 e polipropilene, in cui il polibutene-1 sia preferibilmente presente in quantità superiori o uguali al 10% in peso, si favorisce ulteriormente la dispersione e la disperdibilità degli additivi nella fase di miscelazione con le poliolefine.

In particolare la presente invenzione facilita la fase di colorazione in un processo d'estruzione di fibre di polipropilene, evitando che il pigmento, non disperdendosi nel carrier, intasi il filtro posto a valle della testa d'estruzione durante il processo di filatura del



polimero, provocando un notevole aumento di pressione.

Senza voler essere legati ad alcuna teoria, la possibilità d'impiego della miscela binaria è partita dall'osservazione che il polibutene-1 presenta caratteristiche strutturali simili a quelle del polipropilene.

Si è trovato che qualsiasi rapporto tra polibutene-1 e polipropilene nella miscela carrier permette una seppur leggera disperdibilità del pigmento, come verrà dimostrato più avanti con riferimento alla figura annessa.

Più particolarmente l'invenzione concerne l'impiego di una composizione carrier per la dispersione e disperdibilità del pigmento comprendente da 10% a 35% di polibutene-1 e da 90% a 65% di polipropilene. Ancor più preferibilmente l'invenzione concerne l'impiego di una composizione carrier comprendente 30-35% di polibutene-1 e 70-65% di polipropilene.

Nel caso del processo di filatura del polipropilene l'invenzione concerne l'impiego di un carrier comprendente il 25-35% di polibutene-1 e 75-65% di polipropilene, in quanto si è visto che per percentuali inferiori di 25% di polibutene-1 il masterbatch ottenuto non poteva essere considerato un buon prodotto per fibre, mentre per concentrazioni superiori a 35% l'aumento in disperdibilità del pigmento era trascurabile soprattutto poiché esso non compensava i costi del polibutene-1.

L'invenzione è adatta alla dispersione e disperdibilità di qualsiasi additivo, non essendo limitativa la categoria chimica d'appartenenza.

Si è visto che l'indice di fluidità (Melt Flow Rate) del polibutene-1 è un fattore che può contribuire all'ottenimento di una buona dispersione dell'additivo e si presume che valori elevati dell'indice di fluidità permettano una migliore dispersione dell'additivo nel carrier. Preferibilmente è risultato vantaggioso un indice di fluidità (Melt Flow Rate), per il polibutene-1, da circa 100 a 1000g/10 min., più preferibilmente da 100 a 400g/10 min.

(misurato a 190 °C/2,16kg secondo ASTM D1238, condizione E).

Il polibutene-1 preferibilmente impiegato per i concentrati della presente invenzione è un omopolimero lineare, semicristallino ed altamente isotattico (avente in particolare un indice di isotatticità da 96 a 99%, misurato sia come pentadi mmmm/totale pentadi via NMR sia come quantità in peso di solubile in xilene a 0°C), ottenuto dalla polimerizzazione del butene-1 con un catalizzatore stereospecifico, e la miscela binaria con polipropilene, come già commentato, è descritta in letteratura. Nel caso si utilizzi un copolimero del butene-1, l'indice isotattico può essere espresso come insolubile in xilene sempre a 0°C, ed è preferibilmente superiore o uguale a 60%. Preferibilmente il polibutene-1 impiegato nei carrier della presente invenzione presenta un punto di fusione della forma cristallina 2 (la prima che si forma, essendo favorita cinematicamente) da 81 a 109 °C.

Idonei polimeri del butene-1 sono sia gli omopolimeri che i copolimeri contenenti preferibilmente fino al 30% in moli di comonomeri olefinici (in particolare etilene e alfa-olefine contenenti da 5 a 8 atomi di carbonio). Tali polimeri possono essere ottenuti, per esempio, mediante polimerizzazione Ziegler-Natta a bassa pressione di butene-1, per esempio polimerizzando il butene-1 (ed eventuali comonomeri) con catalizzatori a base di  $TiCl_3$ , o composti alogenati di titanio supportati su cloruro di magnesio, ed opportuni cocatalizzatori (in particolare composti alchilici di alluminio). Elevati valori di indice di fluidità sono ottenuti per successivo trattamento del polimero con perossidi. I polimeri del butene-1 impiegati nei carrier della presente invenzione sono polimeri solidi a temperatura ambiente.

Il polibutene-1 PB0800 (venduto da Basell) è particolarmente adatto per l'uso nei concentrati della presente invenzione. Si tratta di un omopolimero avente un indice di fluidità (Melt Flow Rate) di 200 g/10 min. a 190° C/2,16 kg.

Le tipiche proprietà fisiche di tale polimero sono riportate nella seguente tabella:

PROPRIETÀ CHIMICO - FISICHE	METODO ASTM	VALORE
Indice di fluidità	D1238	200 g/10 min.
Densità	D1505	0,915 g/cm <sup>3</sup>
Forza di trazione ad allungamento	D638	13,8 MPa
Forza di trazione a rottura	D638	29,0 MPa
Allungamento a rottura	D638	350%
Modulo d'elasticità	D638	241 MPa
Durezza Shore	D2240	55
Temperatura d'infragilimento	D746	-18° C
Intervallo di fusione	DSC	124° – 126° C
Punto di rammolimento Vicat	D1525	116° C
Conducibilità termica	C177	0,00043 cal/s/cm/K

I polimeri del propilene utilizzabili nei concentrati della presente invenzione possono essere indifferentemente omo- o copolimeri cristallini isotattici del propilene. Tra i copolimeri, sono particolarmente adatti i copolimeri cristallini isotattici del propilene con etilene e/o alfa-olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  in cui R è un radicale alchilico con 2-8 atomi di carbonio (per esempio butene-1, esene-1, ottene-1), contenenti più dell'85% in peso di propilene. L'indice di isotatticità dei suddetti polimeri del propilene è preferibilmente maggiore o uguale a 90, misurato come frazione insolubile in eptano bollente o in xilene a temperatura ambiente (circa 25 °C).

I termini "additivi", "pigmenti" e "cariche" sono comunemente impiegati nell'arte per indicare le sostanze che si aggiungono ai polimeri durante la loro lavorazione.

In particolare il termine "pigmenti" comprende sostanze organiche e inorganiche, come nero fumo, biossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ossidi di cromo, ftalocianine.

Il termine "cariche" comprende sostanze quali per esempio talco, carbonati e miche.

Sia i pigmenti che le cariche sono specifici esempi compresi nella definizione generale di additivi.

Oltre ai pigmenti e alle cariche, il termine "additivi" comprende generalmente anche le sottoelencate categorie di sostanze.

1) Stabilizzanti.

Esempi di stabilizzanti sono:

- A) antiacidi, per esempio stearati, carbonati e idrotalcite sintetica;
- B) stabilizzanti alla luce, per esempio "UV absorbers", come benzofenoni, benzotriazoli, nerofumo; "quenchers", generalmente scelti tra i complessi organici di nichel; HALS (Hindered Amine Light Stabilizers);
- C) antiossidanti, per esempio fenoli, fosfiti, fosfoniti e composti sinergici verso gli antiossidanti, per esempio tioesteri o tioeteri.

2) Coadiuvanti di processo e modificanti.

Esempi di suddetti additivi sono:

- D) nucleanti, per esempio dibenzildensorbitolo, acidi organici carbossilici e loro sali, come l'acido adipico, l'acido benzoico, benzoato ed adipato di sodio;
- E) "slip agents" per esempio erucammide, oleammide;
- F) agenti "antiblocking", per esempio biossido di silicio ( $\text{SiO}_2$ ), zeoliti sintetiche;
- G) scivolanti e antistatici, per esempio glicerilmonostearato, cere e oli paraffinici, ammine etossilate;
- H) modificanti di peso molecolare e reologia, per esempio perossidi.

In particolare i concentrati della presente invenzione si dimostrano particolarmente adatti alla dispersione di sostanze solide nelle poliolefine. Sono quindi preferiti i concentrati in cui gli additivi sono solidi a temperatura ambiente.

Gli additivi sono preferibilmente presenti nei concentrati della presente invenzione



in quantità da 5% a 60% in peso, piu' preferibilmente da 5% a 50% in peso, in particolare da 20% a 40% in peso, rispetto al peso totale del concentrato. Si ottengono quindi dei concentrati comprendenti (percentuali in peso):

- A) da 40% a 95%, preferibilmente da 50% a 95%, in particolare da 60% a 80% di una composizione comprendente, rispetto al peso totale di A):
- 1) da 10% a 35%, preferibilmente da 25% a 35%, piu' preferibilmente da 30% a 35% di polibutene-1;
  - 2) da 90% a 65%, preferibilmente da 75% a 65%, piu' preferibilmente da 70% a 65% di polipropilene;
- B) da 5% a 60%, preferibilmente da 5% a 50%, in particolare da 20% a 40% di uno piu' additivi.

Le suddette percentuali di A) e di B) sono ovviamente riferite al peso totale del concentrato.

I concentrati della presente invenzione possono essere preparati mediante miscelazione dei suddetti componenti, impiegando processi e apparecchiature ben noti nell'arte della lavorazione dei polimeri olefinici. In particolare, i processi piu' utilizzati per la lavorazione dei masterbatch a base poliolefinica sono sostanzialmente due:

- 1) dry blend;
- 2) estrusione.

1) Il processo in dry blend, che sostanzialmente consiste nella miscelazione a secco, dopo eventuale macinazione, dei componenti in miscela, prevede l'utilizzo di apparecchiature quali:

- a) mulini (a lame o a dischi, con impianto criogenico o a temperatura ambiente);
- b) vagli;
- c) miscelatori (continui o turbomiscelatori).

2) Il processo di estrusione consiste nella omogeneizzazione in fase fluida dei componenti del blend. Tale processo può prevedere o meno una fase di dry blend preliminare alla fase di estrusione vera e propria, a seconda che la lavorazione successiva avvenga da polveri o da granuli, rispettivamente. Le varie fasi ed apparecchiature del processo possono essere così schematizzate:

- a) eventuale dry blend;
- b) alimentazione (mediante dosatori gravimetrici o volumetrici);
- c) estrusione (mediante estrusori monovite o bivite; questi ultimi possono essere co-rotanti del tipo lento o veloce, o contro-rotanti);
- d) raffreddamento (in acqua, o su nastri raffreddati);
- e) granulazione (mediante taglierina, o con taglio in testa all'estrusore);
- f) omogeneizzazione (mediante sili omogeneizzatori) e confezionamento.

I concentrati della presente invenzione possono essere vantaggiosamente miscelati con gli omopolimeri e i copolimeri cristallini del propilene. In particolare, esempi preferiti di polimeri olefinici con cui i concentrati della presente invenzione possono essere miscelati sono:

- omopolimeri cristallini del propilene, in particolare omopolimeri isotattici, aventi indice di isottatticità preferibilmente superiore a 93%;
- polimeri cristallini del propilene con etilene e/o alfa-olefine C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, in cui il contenuto totale di comonomeri (come per esempio 1-butene, 1-esene, 4-metil-1-pentene e 1-ottene) è compreso tra 0,05% e 20% in peso rispetto al peso del copolimero;
- polimeri e copolimeri dell'etilene, come LDPE, HDPE, LLDPE;
- copolimeri elastomerici dell'etilene con propilene e/o alfa-olefine C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, eventualmente contenenti ridotte quantità di un diene (preferibilmente da 1%

- a 10% in peso), come 1,4-esadiene, 1,5-esadiene ed etiliden-1-norbornene;
- composizioni termoplastiche elastomeriche comprendenti un omopolimero o copolimero cristallino del propilene come descritti sopra, e una porzione elastomerica contenente un copolimero elastomerico dell'etilene come descritto sopra, tipicamente preparate secondo metodi noti, per miscelazione dei componenti allo stato fuso o mediante polimerizzazione sequenziale, e generalmente contenenti la suddetta porzione elastomerica in quantità da 5 a 80% in peso;
- omopolimeri e copolimeri del butene-1 come precedentemente descritti a proposito del carrier dei concentrati della presente invenzione, eventualmente in miscela con le composizioni termoplastiche elastomeriche descritte sopra.

Si ottiene così una composizione poliolefinica contenente gli additivi originariamente presenti nel concentrato, e pronta per la lavorazione necessaria all'ottenimento dei prodotti (manufatti) finiti.

I metodi di miscelazione possono essere gli stessi precedentemente descritti per la miscelazione dei componenti dei concentrati della presente invenzione.

L'invenzione sarà ora descritta in dettaglio con riferimento ad uno specifico esempio non limitativo dell'invenzione e con riferimento alla figura annessa (Figura 1) che è un grafico dell'andamento dell'indice di dispersione del pigmento nella massa polimerica all'aumentare della proporzione del polibutene-1 nella miscela binaria.

L'invenzione sarà descritta in dettaglio con riferimento ad una prova che valuta la dispersione del pigmento nel carrier qualora il masterbatch finale (carrier addizionato di pigmento) debba essere in seguito impiegato per la colorazione di polipropilene durante la sua trasformazione in fibra. Come infatti indicato più sopra tra i procedimenti di lavorazione del polipropilene, quello relativo alla sua trasformazione in fibre si è dimostrato

il piu' critico per quel che concerne la fase di colorazione e pertanto questa prova coinvolge la filatura del polipropilene compreso nel masterbatch.

Per la preparazione della miscela binaria si è adoperato un polibutene-1 avente un indice di fluidità (MFR o Melt Flow Rate) pari a 200g/10min. (misurato a 189°C/2,16 Kg) e un punto di fusione (MP) di 124-125°C. Il polibutene-1 è stato aggiunto in quantità comprese tra 0 e 35% ad un polipropilene omopolimero avente MFR di 25 g/10 minuti (misurato secondo ASTM D 1238 L) e un contenuto di frazione solubile in xilene a temperatura ambiente del 3,5% in peso, e la miscela binaria ogni volta ottenuta costituiva l'80% del masterbatch, essendo il rimanente pigmento.

Il pigmento impiegato è il CINQUASIA Red B RT-790-D, un pigmento della classe dei coloranti chinacridonici e noto per essere molto difficile da disaggregare e disperdere.

La dispersione e la disperdibilità del pigmento nella miscela binaria ottenuta è stata quindi valutata con la prova definita "Filter test". Essa si basa sul monitoraggio dell'andamento della pressione svolta dalla massa fluida su un filtro posto a valle della testa d'estruzione durante il processo di filatura di un polimero. In particolare si è misurato l'incremento di pressione prodotto, rispetto ad una resina neutra presa come riferimento, dal masterbatch, o meglio dal pigmento non disperso che si deposita sul filtro. In pratica si misura la pressione in prossimità del filtro prima e dopo il passaggio del masterbatch nell'apparato di estrusione-filatura, durante il passaggio nel medesimo della resina neutra di riferimento.

Attraverso questo test è possibile valutare il carrier calcolando il seguente indice:

$$I = (P_{\text{finale}} - P_{\text{iniziale}}) / g$$

dove:  $P_{\text{iniziale}}$  indica la pressione misurata al termine del passaggio della resina neutra di riferimento, ma prima dell'immissione del masterbatch,  $P_{\text{finale}}$  indica la pressione dopo il passaggio del masterbatch, misurata durante il successivo passaggio della



resina neutra di riferimento, g indica i grammi di pigmento filtrato ed I è l'indice di dispersione in cui:

- Indice  $I \leq 0,25$  ottimo prodotto per fibre;
- Indice  $0,25 < I \leq 0,35$  buon prodotto per fibre;
- Indice  $0,35 < I \leq 0,5$  prodotto per fibre da utilizzare in seguito a valutazione;
- Indice  $I > 0,5$  prodotto sconsigliato per fibre.

Sono stati preparati diversi masterbatch con quantità variabili di polibutene-1 nel carrier e rispettivamente 0, 10, 15, 20, 25, 25, 35 % sulla quantità totale di carrier.

Le fasi e le misurazioni che saranno ora descritte, sono quindi state effettuate sei volte, corrispondenti ai diversi masterbatch contenenti carrier comprendenti quantità crescenti di polibutene-1 (come indicato nel paragrafo precedente), e ogni volta è stato calcolato il valore di I.

Sono stati caricati quindi in una tramoggia 700 g di masterbatch (carrier più pigmento) precedentemente trafilato e in granuli e contenente 140 g di pigmento. È stata quindi aggiunta una resina di supporto costituita dalla stessa resina usata come riferimento neutro, fino ad ottenere 1 kg di materiale, cioè in quantità pari a 300 g. Tale resina ha la funzione di diluire il masterbatch che altrimenti, specie per altre concentrazioni del pigmento nel masterbatch stesso, provocherebbe un carico eccessivo sul filtro. La composizione polimerica così ottenuta è stata estrusa in un estrusore a 45 rpm applicando una temperatura nelle diverse zone d'estruzione di 240°C, 270°C, 280°C. Quindi la resina in uscita a valle dell'estrusore è stata fatta passare attraverso un filtro di 20 µm. La resina neutra di riferimento in questo caso è costituita da polietilene a bassa densità (LDPE) avente Melt Flow Rate di 2 g/10 minuti misurato secondo ASTM 1238 condizione E.

Sono stati ottenuti i seguenti risultati che sono riportati in tabella:

CJ

% PB-1 nel carrier	I (bar G)
0	0,77
10	0,52
15	0,34
20	0,45
25	0,27
35	0,21

Dai risultati appare evidente che il masterbatch contenente il 100% di polipropilene nel carrier non è idoneo alla colorazione di fibre: il pigmento non si disperde nel carrier e intasca il filtro provocando un aumento di pressione notevole.

L'introduzione di una percentuale anche ridotta di polibutene-1 nel carrier (15%) provoca una notevole riduzione della pressione sul filtro, portando ad un prodotto che può essere considerato di buona qualità.

L'andamento dell'indice I di dispersione è riportato nella figura allegata (Fig. 1). Tale grafico mostra chiaramente come all'aumentare della percentuale di polibutene-1 nel carrier migliori la dispersione del pigmento nel masterbatch fino ad arrivare, per percentuali pari al 25-35%, ad un prodotto che può essere considerato ottimo per la colorazione di fibre polimeriche.

Dato l'andamento della curva riportata nell'annessa figura, sopra il 35% è prevedibile un indice di dispersione che tende ad un valore pressoché costante, il che non giustifica un aumento del polibutene-1 nella miscela carrier.

Pertanto la presente invenzione in una forma preferita prevede l'impiego di una percentuale di polibutene-1 nel carrier pari a 25-35%, preferibilmente pari a 30% nella filatura del polipropilene.

Senza voler essere legati ad una teoria si suppone che tale risultato sorprendente sia

dovuto da un lato alle caratteristiche reologiche del polibutene-1, la cui elevata fluidità favorisce la dispersione del pigmento nel carrier, e dall'altro alla sua influenza sul processo di cristallizzazione del polipropilene (con il quale il polibutene-1 presenta perfetta miscibilità reologica e cristallina), che porta ad un aumento della frazione amorfa e quindi dei siti di inserzione del pigmento, che viene così inglobato meglio nella massa fluida.

Pertanto l'impiego di tale miscela binaria permette l'ottima dispersione e disperdibilità del pigmento. Data inoltre la caratteristica di resistenza al creep del polibutene-1 in miscela binaria, tale materiale è preferibile rispetto ad altre poliolefine con viscosità simile, ma che potrebbero portare a rotture durante il processo di stiramento delle fibre.

L'esempio piu' sopra fornito è per la valutazione di un masterbatch diretto alla colorazione in massa del polipropilene, durante la filatura dello stesso, ma naturalmente i concentrati della presente invenzione possono essere vantaggiosamente impiegati per l'aggiunta di additivi ad altre poliolefine nel corso di processi di lavorazione noti agli esperti nella tecnica.

ET

RIVENDICAZIONI

1. Concentrato comprendente:
  - a) polibutene-1;
  - b) polipropilene;
  - c) fino al 60% in peso di uno piu' additivi.
2. Concentrato secondo la rivendicazione 1 comprendente (percentuali in peso):
  - A) da 40% a 95%, preferibilmente da 50% a 95%, in particolare da 60% a 80% di una composizione comprendente, rispetto al peso totale di A):
    - 1) da 10% a 35%, preferibilmente da 25% a 35%, piu' preferibilmente da 30% a 35% di polibutene-1;
    - 2) da 90% a 65%, preferibilmente da 75% a 65%, piu' preferibilmente da 70% a 65% di polipropilene;
  - B) da 5% a 60%, preferibilmente da 5% a 50%, in particolare da 20% a 40% di uno piu' additivi.
3. Concentrato secondo la rivendicazione 1 in cui il polibutene-1 è un omopolimero lineare, semicristallino ed altamente isotattico.
4. Concentrato secondo la rivendicazione 1 in cui il polipropilene è polipropilene isotattico, avente indice di sotatticità superiore o uguale a 90.
5. Uso del concentrato di cui alle rivendicazioni precedenti per la dispersione di additivi nelle poliolefine.
6. Articoli poliolefinici preparati per miscelazione di poliolefine con il concentrato di cui alle rivendicazioni precedenti e successiva lavorazione.
7. Fibre di polipropilene colorate preparate preparate per miscelazione di poliolefine con il concentrato di cui alle rivendicazioni precedenti e successiva filatura.
8. Composizione poliolefinica per la preparazione di concentrato comprendente additivi,



comprendente (percentuali in peso):

- a) da piu' del 10% a 35% di polibutene-1, preferibilmente da 25% a 35%, piu' preferibilmente da 30% a 35%;
- b) da meno del 90% a 65% di polipropilene, preferibilmente da 75% a 65%, piu' preferibilmente da 70% a 65%.

Milano, 1 Agosto 2003

p. Basell Poliolefine Italia S.p.A.

Il mandatario

*G. Gaverini*  
Dr. Gaetano Gaverini

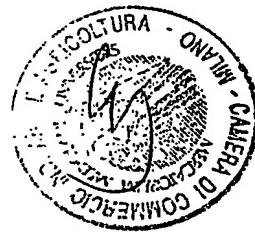
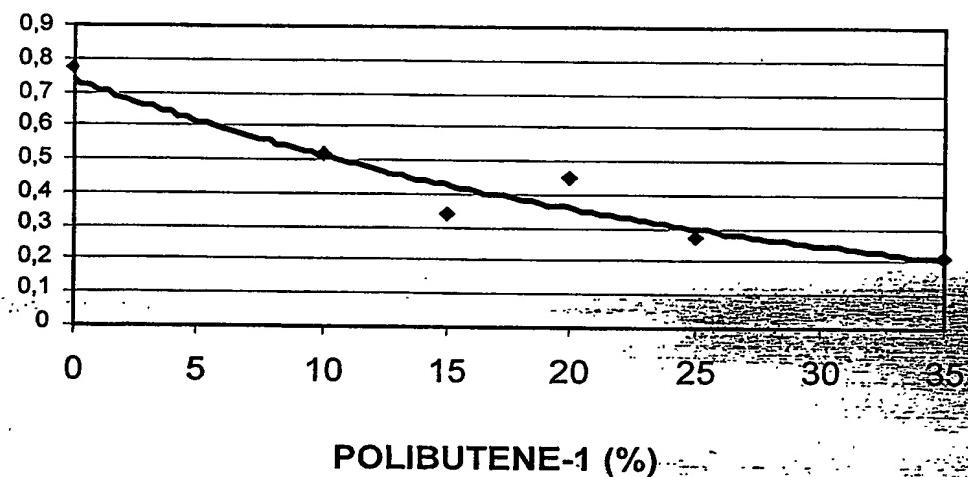


FIG. 1



2003A001579

G. Gouree

